

($\delta^1\text{H}$ = 6.84 (4a), verglichen z. B. mit 8.56 (2)). Die Größe der Kopplungskonstante $^1\text{J}(\text{PC})$ entspricht ebenfalls der Erwartung. Daraus folgt ein beachtlicher Anteil der Resonanzstrukturen B und C [Gl. (1)] an der tatsächlichen Struktur von 4. B ist ein mesomeriestabilisiertes Bis(σ -organo)phosphonium-Ion^[11]. Die Kation-/Anion-Wechselwirkung hat offensichtlich nur einen geringen Einfluß; Prototropie, d. h. das Auftreten tautomerer Formen (am Phosphoratom H-substituierte Ylide sind selten), wurde nicht beobachtet.

Die Verbindungen 4a,b sind somit Beispiele für eine stark polarisierte P^{III}C -Doppelbindung und für eine Mesomeriebeziehung $\text{P}^{III}=\text{C}(\text{sp}^2)/\text{P}^V=\text{C}(\text{sp}^2)$. Eine vergleichbare Mesomeriebeziehung wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben^[12].

Auch bei Vinylphosphoniumsalzen beobachtet man eine Polarisierung der Doppelbindung, die zu einem entschirmten β -C-Atom mit erhöhter Elektrophilie führt^[13]. Dies unterstreicht die aus der Schrägbeziehungsregel gefolgerete Analogie von Kohlenstoff und Phosphor.

Eingegangen am 19. Dezember 1985,
ergänzte Fassung am 10. Februar 1986 [Z 1596]

CAS-Registry-Nummern:

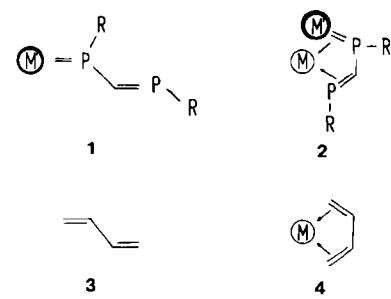
4a: 101519-15-7 / 4b: 101519-16-8.

- [1] H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 205, zit. Lit.
- [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.
- [3] a) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 618; b) H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; c) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619; d) M. Yoshifumi, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689.
- [4] a) A. H. Cowley, J. E. Kidluff, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4845; M. Yoshifumi, I. Shiria, K. Ando, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 933; D. H. Champion, A. H. Cowley, *Polyhedron* 4 (1983) 1791; b) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, noch unveröffentlicht, siehe auch [3b].
- [5] 4a, $\text{Fp} = 153\text{--}155^\circ\text{C}$; NMR ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 25°C): ^{31}P : $\delta(\text{P}^{III}) = 383.3$, $\delta(\text{P}^V) = 11.0$, $^2\text{J}(\text{PP}) = 111.5$ Hz, $^1\text{J}(\text{P}^V\text{H}) = 525$ Hz; ^{13}C : $\delta(\text{PCHP}) = 109.94$ (dd, $^1\text{J}(\text{P}^{III}\text{C}) = 7.8$ Hz, $^1\text{J}(\text{P}^V\text{C}) = 82.0$ Hz); ^1H : $\delta(\text{PCHP}) = 6.84$ (ddd, $^2\text{J}(\text{P}^{III}\text{H}) = 17.8$ Hz, $^2\text{J}(\text{P}^V\text{H}) = 9.0$ Hz, $^2\text{J}(\text{HH}) = 10.5$ Hz), $\delta(\text{P}^V\text{H}) = 7.76$ (d, $^1\text{J}(\text{P}^V\text{H}) = 525$ Hz). Die Konstitution folgt auch aus den röntgenographischen Untersuchungen; eine befriedigende Verfeinerung der Struktur war wegen der mangelnden Kristallqualität nicht möglich. Kristalldaten (4a · 2 Toluol): orthorhombisch, $P2_12_12_1$; $a = 13.567(4)$, $b = 15.212(3)$, $c = 26.106(8)$ Å; $V = 5387.79$ Å 3 , $\rho_{\text{rel.}} = 1.133$ g cm $^{-3}$ für $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 3.24$ cm $^{-1}$, $F(000) = 1968$, $T = -35^\circ\text{C}$.
- [6] 4b, $\text{Fp} = 181\text{--}184^\circ\text{C}$; NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): ^{31}P : $\delta(\text{P}^{III}) = 365.8$, $\delta(\text{P}^V) = 23.5$, $^2\text{J}(\text{PP}) = 172.0$ Hz, $^1\text{J}(\text{P}^V\text{H}) = 535$ Hz; ^{13}C : $\delta(\text{PCHP}) = 116.25$ ($^1\text{J}(\text{P}^{III}\text{C}) = 11.0$ Hz, $^1\text{J}(\text{P}^V\text{C}) = 116.3$ Hz); ^1H : $\delta(\text{PCHP})$ nicht bestimmt (Überlagerung mit Aromatenbereich); $\delta(\text{P}^V\text{H}) = 8.94$ (ddd, $^1\text{J}(\text{P}^V\text{H}) = 535.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{P}^{III}\text{H}) = 6.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{HH}) = 12.0$ Hz).
- [7] A. H. Cowley, *Chem. Rev.* 85 (1985) 367, zit. Lit.
- [8] Bisher publizierte ^{13}C -NMR-Daten von Phosphaalkenen enthalten δ -Werte von +137.1 ($\text{H}(\text{sBu})\text{NN}(\text{sBu})\text{P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$, [10a]) bis +252.5 ($\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{C}_6\text{Me}_5$, [10b]).
- [9] Bei Phosphaalkenen wie 2 liegt dieser Wert bei $\delta \approx +170$ [3b]. Die Nachbarschaft eines Phosphoniumzentrums ließe dagegen eigentlich eine Entschirmung des sp^2 -C-Atoms erwarten.
- [10] a) R. Appel, S. Korte, M. Halstenberg, F. Knoch, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3610; b) L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* 97 (1985) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 53.
- [11] Als bisher einziges Beispiel für ein Bis(σ -organo)phosphonium-Ion kann das Bis(ferrocenyl)phosphonium-tetrachloroaluminat gelten [7].
- [12] Parallelen lassen sich aber zu 2-Phospha- und 2-Phosphonio-allyl-Kationen ziehen: R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 97 (1985) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 764.
- [13] a) Zur Reaktion von Vinylphosphoniumsalzen mit Nucleophilen siehe P. Keough, M. Grayson, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 631; b) zur Entschirmung des β -C-Atoms in Vinylphosphoniumsalzen siehe T. A. Albright, S. V. De Voe, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *ibid.* 40 (1975) 1651.

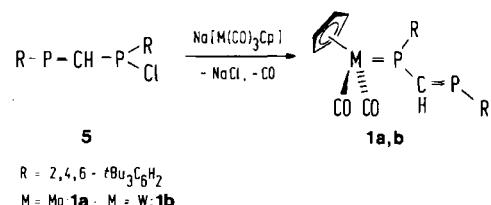
**Phosphoranaloga ungesättigter Kohlenwasserstoffe:
Ein (*s-trans*)-1,3-Diphospha-4-metallabutadien
und dessen (*s-cis*)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex****

Von **Hans H. Karsch***, **Hans-Ulrich Reisacher**,
Brigitte Huber, **Gerhard Müller**,
Wolfgang Malisch und **Klaus Jörg**

Analogien zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie sind bei gesättigten Systemen wohl dokumentiert^[1] und wurden in den letzten Jahren auch auf ungesättigte Systeme übertragen^[2,3]. Bisher konnten acyclische, konjugierte 1,3-Diphosphabutadiene nicht isoliert werden^[3a]. Sie sind auch nicht als Komplexliganden bekannt, während es eine große Zahl von Komplexen mit einer isolierten PX-Mehrachbindungen gibt^[4]. Die Einbeziehung eines Metalls in die Heterobutadieneinheit gelang bisher nur in cyclischen Verbindungen, die durch Komplexierung stabilisiert sind^[5]. Freie 1,3-Diphospha-4-metallabutadiene 1 und ihre Metallkomplexe 2, die 1 als acyclischen π -Liganden enthalten, wurden bisher nicht beschrieben. Sie wären echte Analoga zu Butadien 3 (im Grundzustand *s-trans*-konformiert) und seinen (*s-cis*)-Metallkomplexen 4.



Wir konnten nun Verbindungen des Typs 1 aus dem kürzlich beschriebenen 2-Chlorphosphino-substituierten 1-Phospha-1-alken 5^[6a] erhalten. 1a,b^[7,8] lassen sich als grüne, luftstabile Kristalle isolieren. Nach der Röntgen-Strukturanalyse von 1a (M = Mo)^[7] können sie als *s-trans*-Heterobutadiene formuliert werden (Abb. 1). Dabei ist ein (unkomplexiert nicht erhältliches) 1,3-Diphosphallylfragment^[6b] „end-on“ über das planar koordinierte P1 an das Metallatom gebunden^[9]. Eine (nicht kristallographische) SpiegelEbene kann durch Mo, P1, C1 und P2 gelegt wer-



turanalyse von 1a (M = Mo)^[7] können sie als *s-trans*-Heterobutadiene formuliert werden (Abb. 1). Dabei ist ein (unkomplexiert nicht erhältliches) 1,3-Diphosphallylfragment^[6b] „end-on“ über das planar koordinierte P1 an das Metallatom gebunden^[9]. Eine (nicht kristallographische) SpiegelEbene kann durch Mo, P1, C1 und P2 gelegt wer-

- [*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. H.-U. Reisacher, cand. chem. B. Huber, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
- Prof. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. K. Jörg
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
- [**] 4. Mitteilung über Hauptgruppenelementverbindungen mit Phosphinidensubstituenten. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 3. Mitteilung: [6b].

den. Die MoP1-Bindung ist mit 2.268(2) Å nur wenig länger als andere MoP-Doppelbindungen und deutlich kürzer als MoP-Einfachbindungen^[10]. Die PC-Bindungslängen sind verschieden. P1-C1 entspricht einer (leicht verkürzten) Einfach- und P2-C1 einer Doppelbindung^[2]. Die NMR-Daten, besonders die Tieffeldverschiebung der Signale der beiden Phosphorkerne und die große Kopplungskonstante J (WP), stimmen gut mit Vergleichswerten überein^[2, 6, 10].

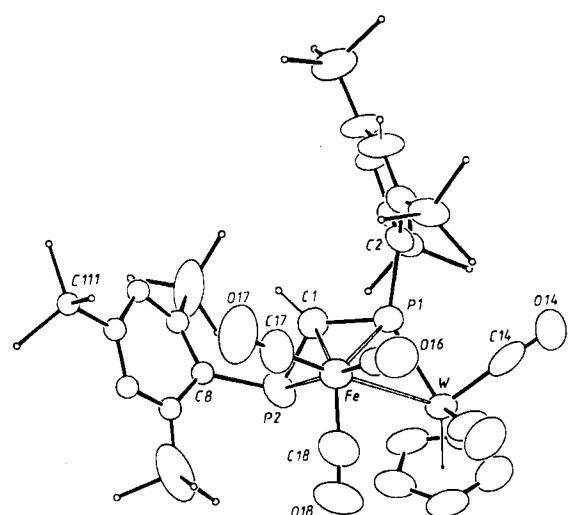
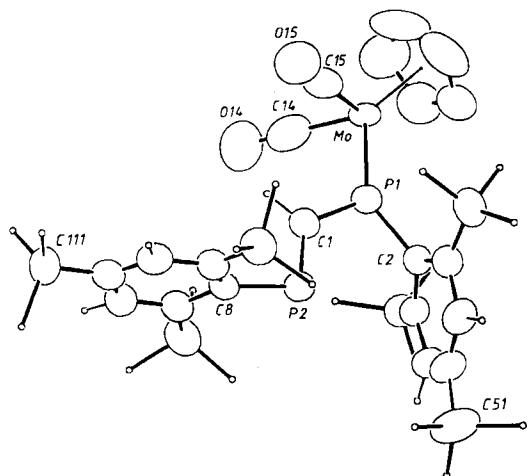
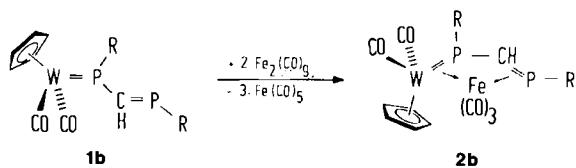


Abb. 1. Strukturen von **1a** (oben) und **2b** (unten) im Kristall; ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, Me-Gruppen (bei **2b** auch isotrope Atome) mit willkürlichen Radius ohne H-Atome. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1a**: Mo-P1 2.268(2), P1-C1 1.799(6), P2-C1 1.685(6), P1-C2 1.867(6), P2-C8 1.867(6); Mo-P1-C1 120.8(2), Mo-P1-C2 138.9(2), C2-P1-C1 100.3(3), P1-C1-P2 125.1(3), C1-P2-C8 103.4(3). **2b**: W-P1 2.365(3), P1-C1 1.74(1), P2-C1 1.76(1), P1-C2 1.88(1), P2-C8 1.86(2), Fe-W 2.980(2), Fe-P1 2.295(3), Fe-C1 2.11(1), Fe-P2 2.441(4); W-P1-C1 117.8(4), W-P1-C2 140.4(4), C2-P1-C1 100.5(5), P1-C1-P2 120.3(6), C1-P2-C8 101.3(6).

Als „klassischer“ Butadienkomplex des Typs 4 kann der Tricarbonyleisenkomplex (Butadien)Fe(CO)₃ gelten. Um die Butadien-Analogie von **1** zu prüfen, haben wir **1b** mit Fe₂(CO)₉ umgesetzt^[11] und dabei rotbraune Kristalle von **2b** erhalten^[12]. Eine Zwischenstufe tritt laut ³¹P-NMR-Spektrum nicht auf. Die butadien-analoge Koordination von **1b** an das Fe(CO)₃-Fragment erfordert eine Rotation um die PC-Einfachbindung. Die NMR-Daten sind mit einer π -Koordination des Liganden **1b** in Einklang, insbesondere sind die Hochfeldverschiebungen der ³¹P- und der ¹³C-Resonanzen hierfür typisch^[4, 5, 11].



Die Röntgen-Strukturanalyse^[12] bestätigt, daß **2b** ein Heterobutadien-Komplex ist (Abb. 1). Typisch sind die nahezu planare Anordnung des Ligandengerüsts WP1C1P2 und der Teilstruktur WP1C1C2, die Abstände des Eisenatoms von den Donoratomen W, P1, C1 und P2^[5, 11] und die Angleichung der beiden P-C1-Bindungslängen. Das Cp(CO)₂W-Fragment ist gegenüber dem Cp(CO)₂Mo-Fragment in **1a** nur wenig verändert. Die im Festzustand gefundene Konformation setzt eine Rotation um die WP-Doppelbindung während der Komplexierung des Fe(CO)₃-Fragments voraus. Die Rotationsstellung dieses Fragments stützt ebenfalls die Ansicht, daß **2b** ein Heterobutadienkomplex ist. Damit kann erstmals ein unkompliziertes Diphospho-metallaheterobutadien synthetisiert und gezielt als Ligand eingesetzt werden^[13].

Eingegangen am 19. Dezember 1985,
ergänzte Fassung am 10. Februar 1986 [Z 1597]

- [1] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.
- [3] a) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938; b) A. Schmidpeter, C. Leyh, K. Karaghiosoff, *Angew. Chem.* 97 (1985) 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 124.
- [4] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924, zit. Lit.
- [5] a) K. Obama, G. Huttner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 976; b) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4426.
- [6] a) H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; b) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 5.
- [7] **1a**, $F_p = 223-225$ °C; ³¹P-NMR (C_6D_6 , 25 °C): $\delta(P1) = 303.4$, $\delta(P2) = 324.3$, $^2J(PP) = 55$ Hz; ¹³C-NMR (C_6D_6 , 25 °C): $\delta(C1) = 185.74$ (d), $^1J(P2-C) = 65.9$ Hz; IR (C_6H_6 , $\nu(CO)$, cm⁻¹): 1932, 1850, Kristallstrukturdaten: triklin, $\bar{P}1$, $a = 10.078(2)$, $b = 15.178(3)$, $c = 15.685(1)$ Å; $\alpha = 95.24(1)$, $\beta = 102.22(1)$, $\gamma = 104.94(1)$ °; $V = 2238.4$ Å³, $\rho_{ber.} = 1.161$ g cm⁻³ für $Z = 2$, $F(000) = 832$, $T = 21$ °C. 9919 unabhängige Reflexe, 5996 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ beobachtet [$(\theta - 2\theta)$ -Scan, $\Delta\omega = 0.7 + 0.35\tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.646$, $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$, Mo_K , $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, CAD4]; Lösung durch Patterson-Methoden, $R = 0.056$, $R_s = 0.070$, $w = 1/\sigma^2(F_{00})$ (anisotrop, H konstant, tBu-Gruppen C51/C111 in zwei Alternativen, 496 Parameter in zwei Blöcken, GMLS); $\Delta\rho_{max}(\text{final}) = +1.17 - 0.54$ e/Å³. - **1b**, $F_p = 200$ °C (Zers.); ³¹P-NMR (C_6D_6 , 25 °C): $\delta(P1) = 246.7$, $\delta(P2) = 332.5$, $^2J(PP) = 64$ Hz, $^1J(WP) = 638$ Hz; ¹³C-NMR (C_6D_6 , 25 °C): $\delta(C1) = 188.14$ (dd), $^1J(P2-C) = 65.3$, $^1J(P1-C) = 8.6$ Hz; IR (C_6H_6 , $\nu(CO)$, cm⁻¹): 1928, 1842.
- [8] Aus **1b** entsteht in Benzol bei 5 °C primär das metallierte Phosphan $Cp(CO)_2W-PR-CH=PR$ (IR (C_6H_6 , $\nu(CO)$, cm⁻¹): 2004, 1920, 1901); Decarbonylierung setzt bei Raumtemperatur ein.
- [9] Symmetrisch koordiniertes 1,3-Diphosphoallylfragment: R. Appel, W. Schuhm, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.
- [10] a) E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, H. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* 96 (1984) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 738; b) K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert, *ibid.* 98 (1986) 103 bzw. 25 (1986) 92; c) W. Malisch, M. Schmeißer, W. Malisch, C. Alt, W. S. Sheldrick, noch unveröffentlicht; d) L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. Paine, *Organometallics* 3 (1984) 399; e) D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, H. Hofmockel, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1687.
- [11] a) Die Reaktion von $Fe_2(CO)_9$ mit Metall-Phosphor-Doppelbindungssystemen $Cp(CO)_2M-PR_2$ ($M = Mo$, W) führt zu Ringverbindungen des Typs $Cp(CO)_2W-PR_2-Fe(CO)_4$, vgl. [10a]; K. Jörg, E. Groß, W. Malisch, noch unveröffentlicht; b) Reaktion von $Fe_2(CO)_9$ mit Phosphor(III)-Kohlenstoff-Doppelbindungssystemen siehe R. Appel, C. Caser, M. Immenkappel, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew.*

- [12] **2b**, $F_p = 120^\circ C$ (Zers.); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta(P) = 154.6$ ($J(WP) = 369.3$ Hz), $\delta(P2) = -8.8$ ($J(PW) = 106.8$ Hz); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta(C1) = 105.02$ (dd, $J(P2-C) = 89.3$, $J(P1-C) = 5.6$ Hz); IR (C_6H_6 , $\nu(CO)$, cm^{-1}): 2002, 1972, 1945, 1927, 1854; Kristallstrukturdaten: monoklin, $C2/c$; $a = 47.950(14)$, $b = 14.246(6)$, $c = 16.508(6)$ Å; $\beta = 104.99(3)$ °; $V = 10892.8$ Å 3 , $\rho_{ber} = 1.232$ g cm $^{-3}$ für $Z = 8$, $F(000) = 4128$, $T = 22^\circ C$. 11583 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur, 5726 beobachtete Reflexe mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ [$I(0 - 2\theta)$ -Scan, $\Delta\omega = 1.0 + 0.35 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.648$, +h, +k, $\pm l$]; Lösung durch Patterson-Methode, $R = 0.057$, $R_w = 0.050$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$ (anisotrop, Phenylring C8-C13 und /Bu-Gruppe C111 isotrop, H konstant, 449 Parameter in zwei Blöcken, SHEXL 76); $\Delta\rho_{max}$ (final) = $+1.79$ / -1.63 e/Å 3 . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51740, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[13] Bildung eines cyclischen 1-Phospha-4-metallabutadien-Liganden am Tricarbonyleisenfragment durch metallzentrierte Verknüpfung von Alkinen und Phosphhandiyl-Liganden: [5].

[Pd₂S₂₈]⁴⁻: Über einen 30gliedrigen Käfig mit einem eingefangenen Kation**

Von Achim Müller, Klaus Schmitz, Erich Krickemeyer,
Michael Penk und Hartmut Böge*

*Frau Professor Marianne Baudler
zum 65. Geburtstag gewidmet*

Aus Polysulfid-Ionen und Metall-Ionen können aufsenerregende Metall-Schwefel-Heterocyclen und -Cluster entstehen^[1], da einerseits Polysulfid-Liganden ein variationsreiches Koordinationsverhalten zeigen und andererseits abhängig vom Metall-Zentrum die verschiedenartigsten Verknüpfungen möglich sind.

Wir konnten nun durch Umsetzen von Palladiumacetyl-acetonat in Acetonitril/Dimethylformamid mit einer ethanolischen Ammoniumpolysulfidlösung in Gegenwart der Kationen PPh_4^+ und NH_2Me_2^+ orangefarbene Kristalle von 1 erhalten und die Verbindung elementaranalytisch, spektroskopisch^[2], magnetochemisch^[2] sowie durch vollständige Kristallstrukturanalyse^[3] charakterisieren^[4].

$$(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_2\text{Me}_2)(\text{NH}_2)\text{Pd}_2(\text{S}_2)_2 \quad 1$$

Das Anion von 1, das etwa D_4 -Symmetrie aufweist, hat eine ungewöhnliche Käfigstruktur (Abb. 1). Der Käfig entsteht durch die Verknüpfung von zwei Pd-Atomen (oder zwei PdS_2 -Ebenen, die etwa ein quadratisches Antiprisma bilden) mit vier Polysulfid-Ketten. Alternativ kann es aufgebaut aus zwei etwa senkrecht zueinander angeordneten Tetradecathia-8,16-dipallada-cyclohexadecanen mit gemeinsamen Pd-Atomen formuliert werden. Die Koordination der Pd-Atome entspricht der für Pd^{II-d_8} erwarteten.

Da der Pd-Pd-Abstand 630.0(1) pm beträgt und die übernächsten Schwefelatombereiche der Pd-Atome etwa in den PdS_4 -Ebenen liegen, weist der Käfig einen (relativ) großen Hohlraum auf. In dessen Zentrum befindet sich ein NH_4^+ -Ion, das sicherlich zur Stabilisierung des Käfig-Systems beiträgt. Das Anion in 1 kann daher auch als „Kationen-Anionen-Komplex“ $[\text{Pd}_2^{\text{II}}(\text{NH}_4^+)(\text{S}_7)_4]^{3-}$ beschrieben werden. Die vier äquivalenten S^{2-} -Liganden sind so angeordnet, daß die Schwefelatome abwechselnd kleine (373.3-

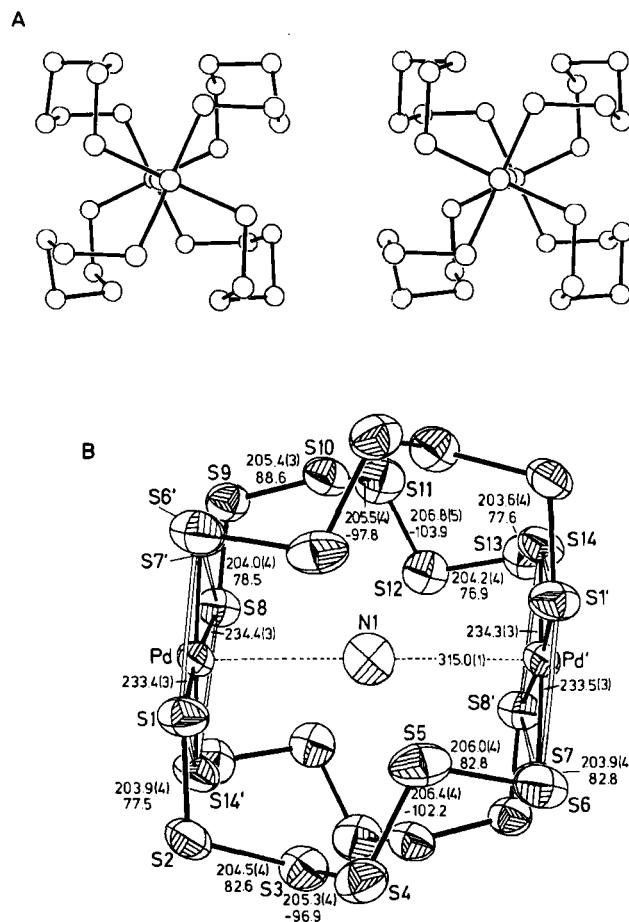


Abb. 1. Struktur des Anions von I im Kristall. A) Stereobild mit Blick entlang der Pd-Pd-Achse; B) Blickrichtung entlang der kristallographischen C₂-Achse mit Bindungslängen [pm] und ausgewählten Torsionswinkeln [°]; Bindungswinkel [°]: S1-Pd-S' (anderer Ring) und S8-Pd-S' (anderer Ring) 89.5(1)-90.4(1), S1-Pd-S8 174.4(1), S7'-Pd-S14' 177.9(1), alle Pd-S-S 112.5(1)-113.3(2), alle S-S-S 105.6(2)-108.2(2); Pd-S-Ebenen in B gesondert gekennzeichnet (S1-S14'-S8-S7' und S1'-S7-S8'-S14).

408.0 pm) und große Abstände (453.3–492.1 pm) zum Käfigzentrum haben. Der Pd-N-Abstand ist 315.0(1) pm. Die Käfige sind bemerkenswerterweise parallel zur Flächendiagonalen $\vec{a} + \vec{c}$ übereinandergestapelt mit einem Pd-Pd-Abstand von (nur) 741.8 pm und den NH_2Me_2^+ -Ionen in den Zwischenräumen.

Eingegangen am 10. Februar 1986 (Z 1664)

- [1] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30, im Druck; M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 743.

[2] IR (Festkörper-Csl-Preßling): 482 (w), 453 (w) (ν (SS)), 315 (w) cm^{-1} (ν , ν (PdS)); Raman (Festkörper/ λ_c = 647.1 nm): 488 (s), 462 (m), 435 (w), 419 (m) (ν (SS)), 292 (s) cm^{-1} (ν , ν (PdS)); (aufgeführt sind lediglich charakteristische Banden unterhalb 500 cm^{-1}); UV/VIS (Festkörper/Reflexion/Cellose): 475 (sh), 375 nm; 1 ist diamagnetisch (ohne Korrektur).

[3] $C2/c$, $a = 2094.9(10)$, $b = 1469.6(6)$, $c = 2586.9(12)$ pm, $\beta = 109.89(3)$ °; $\nu = 7489.1 \cdot 10^6$ pm 3 ; $Z = 4$; $R = 0.075$ für 5775 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$); Syntex P2₁-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator. Das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51798, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] Schwarzes $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pd}(\text{S}_4)]_2$ konnte ebenfalls synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

[*] Prof. Dr. A. Müller, K. Schmitz, E. Krickemeyer, M. Penk, Dr. H. Bögge
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Der Firma Degussa danken wir für eine Edelmetall-Spende.